Über
die elektrochemische Reduktion der Nitroanissäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Grossherzoglich Hessischen Ludwigs-Universität zu Giessen

vorgelegt von

GUSTAV SCHUMACHER

aus Krefeld.

Giessen 1902

von Münchow'sche Hof- und Universitäts-Druckerei.

Über
die elektrochemische Reduktion der Nitroanissäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Grossherzoglich Hessischen Ludwigs-Universität zu Giessen

vorgelegt von

GUSTAV SCHUMACHER

aus Krefeld.

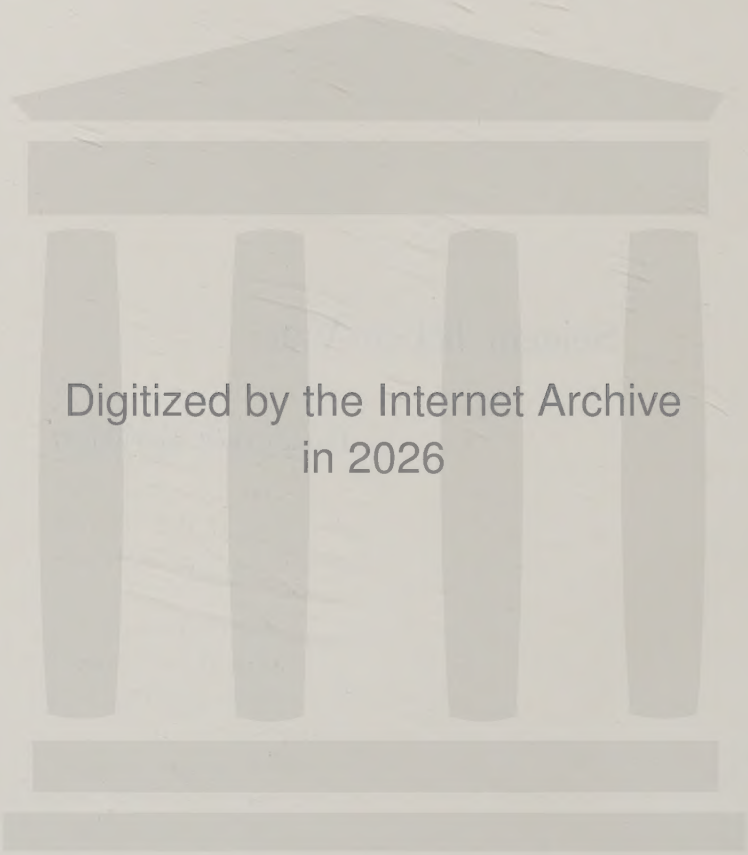
Giessen 1902

von Münchow'sche Hof- und Universitäts-Druckerei.

Referent: Prof. Dr. K. Elbs.

Seinem lieben Vater

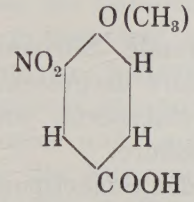
in Dankbarkeit gewidmet.


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538118_0104

Einleitung.

Vorliegende Arbeit behandelt die elektrochemische Reduktion der Nitroanissäure d. h. der 3-Nitro-4-Oxybenzolmethyläther-1-Carbonsäure:



Von den bisher elektrochemisch reduzierten Körpern steht die m-Nitrobenzoësäure und das o-Nitroanisol derselben am nächsten. Während Häussermann[1]), Elbs und Rhode[2]) bei der Reduktion des letzteren in alkalischer Lösung vornehmlich Azoanisol und später Hydrazoanisol erhielten, bekam Löb[3]) durch die Reduktion der m-Nitrobenzoësäure m-Azobenzoësäure.

Es war also zu erwarten, dass bei der Reduktion der Nitroanissäure in alkalischer Lösung zuerst Azoanissäure und später Hydrazoanissäure entstünde; die Bildung von Azoxyanissäure schien jedoch nicht ausgeschlossen.

Bei der Reduktion der Nitroanissäure in saurer Lösung stand nach den Ergebnissen der Arbeiten von Elbs und Silbermann[4]) zu erwarten, dass hauptsächlich Amidoanissäure sich bilde.

---

[1]) Ch. Z. 17, 209.
[2]) Z. Elch. 7, 146.
[3]) Z. Elch. 2, 532; Z. ang. Ch. 1896, 259. J. Elch. 3, 303.
[4]) Z. Elch. 7, 589.

Es sei noch erwähnt, dass die Aussicht, in der Dianisidindicarbonsäure, welche durch Umlagerung der bei der Reduktion der Nitroanissäure zu erwartenden Hydrazoanissäure entsteht, ein leicht zugängliches Ausgangsmaterial für weitere rein chemische Versuche zu erhalten, mit die Veranlassung für die genaue Untersuchung der elektrochemischen Reduktion der Nitroanissäure war.

Die zu reduzierende Nitroanissäure wurde durch Nitrierung von Anissäure dargestellt. Als Ausgangsmaterial diente reine, krystallisierte, von C. A. F. Kahlbaum, Berlin, gelieferte Anissäure.

Dieselbe zeigte den Schmelzpunkt 181—182°. Es wurden Löslichkeitsbestimmungen derselben in Wasser und Alkohol ausgeführt. Bei den Bestimmungen in der Hitze wurde der von Pawlewski [1]) empfohlene Apparat angewandt:

1 Liter Wasser löst bei { 21° 0,21 gr / ca. 91° 3 gr } Anissäure.

1 Liter Alkohol löst bei { 21° 28,7 gr / S. P. 101 gr } Anissäure.

Das Ammoniumsalz krystallisiert in den charakteristischen quadratischen Blättchen. Es wird durch siedendes Wasser leicht zersetzt und ist deshalb seine Löslichkeit schwer zu bestimmen. Sie ist etwa 500 mal grösser als diejenige der Säure.

Zur weiteren Charakterisierung der Anissäure wurde eine Probe derselben verestert. Ich erhitzte nach den Angaben von Cahours [2]) die Anissäure mit der gleichen Menge Schwefelsäure und der doppelten Menge Holzgeist

---

[1]) Ch. C. 1899, I, 1099.

[2]) A. 56, 311.

auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Das abdestillierte schwere Öl erstarrte bald. Der aus Alkohol und Wasser in platten Nadeln umkrystallisierte Methylester zeigte den Schmelzpunkt 48°. Beilstein giebt 45—46° an, Richter ebenso. Er ist schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol. Ausbeute: 79 %.

Nitroanissäure.

Die Angaben über die Darstellung der Nitroanissäure beziehen sich grösstenteils auf diejenige aus Anisöl. Das Handwörterbuch von Ladenburg aber giebt gelindes Erhitzen von Anissäure mit rauchender Salpetersäure, Aufnehmen mit Ammoniak und Umkrystallisieren des Salzes an. Ich versuchte die Nitrierung der Anissäure auf verschiedene Art und Weise: Rauchende Salpetersäure, konzentrierte Salpetersäure, Gemische von Salpetersäure und Schwefelsäure sowie auch von Schwefelsäure und Salpeter wurden bei verschiedenen Temperaturen angewandt. Schliesslich kam ich auf die Anwendung von rauchender Salpetersäure wieder zurück. Ich gab zu 6 Teilen Salpetersäure nach und nach 1 Teil Anissäure, die Temperatur auf ca. 50° haltend, wobei sich alle Säure löste. Ausbeute: 81 % der berechneten Menge Nitroanissäure. Die angegebene Behandlung des durch Eingiessen in kaltes Wasser ausgefällten Nitrierungsproduktes mit Ammoniak glaubte ich zuerst entbehren zu können, doch stellte es sich heraus, dass neben der Nitroanissäure noch ca. 7 % 2·4-Dinitroanisol entsteht. Dasselbe bleibt, während das Ammoniumsalz der Säure in Lösung geht, zurück. Es zeigte den Schmelzpunkt 88°. Es krystallisiert aus einem Gemisch von Alkohol und Wasser gut in feinen Nadeln. In Wasser ist es in der Kälte sehr schwer, in heissem Alkohol leicht löslich. Alles dieses stimmt mit den Angaben von Beil-

stein [1]) und Richter [2]) überein. Ein Umkrystallisieren des Ammoniumsalzes wurde für überflüssig befunden; es wurde deshalb aus der Lösung desselben direkt mit Salzsäure die Säure ausgefällt. Getrocknet schmilzt dieselbe bei 189°, welchen Schmelzpunkt auch Salkowski und Rudolph [3]) angeben. Dinitroanissäure, welche durch Anwendung stärkerer Nitrierungsmittel sich bilden soll, sowie eine andere Nitroanissäure, für deren Bildung die allgemeinen Orientierungsregeln ja auch nicht sprechen, scheint sich nicht gebildet zu haben. Die Verluste erklären sich wohl hauptsächlich durch das Auswaschen mit Wasser, in welchem die Säure etwas löslich ist.

In gleicher Weise wie die der Anissäure wurde auch die Löslichkeit der Nitroanissäure bestimmt. Ergebnis:

1 Liter Wasser löst bei { 21° 0,4 gr / ca. 91° 5,6 gr } Nitroanissäure

1 Liter Alkohol löst bei 21° 81,7 gr Nitroanissäure.

In Alkohol bei Siedetemperatur ist die Nitroanissäure sehr stark löslich. Das Ammoniumsalz wird durch längeres Kochen mit Wasser zersetzt.

Die Löslichkeit des Natriumsalzes der Nitroanissäure, welche bei der späteren Reduktion in Betracht kommt, beträgt im Liter Alkohol bei 23° ca. 3,5 gr, während in einem Liter Wasser ca. 76 gr sich lösen. Sogar in heissem Alkohol ist es nicht löslicher wie in kaltem Wasser.

Es wurde auch die Nitrierung von Anethol versucht, doch erwies sich dieselbe nicht als praktisch. Es wurde, da auch gleichzeitig oxydiert werden muss, hierbei konzentrierte Salpetersäure verwendet und später noch erhitzt. Doch war es wegen der sich bildenden unange-

---

[1]) II. 684.
[2]) I. 100.
[3]) B. 10, 1255.

nehmen Nebenprodukte nicht möglich, reine Säure in genügender Ausbeute zu erhalten.

Auch die Nitroanissäure wurde nach den Angaben von Cahours[1]) auf dieselbe Weise wie die Anissäure verestert. Der gebildete Methylester hatte den Schmelzpunkt 109°, welchen auch Auwers[2]) angiebt. Ausbeute 89 %.

Alsdann versuchte ich auch denselben Ester durch Nitrierung des Anissäuremethylesters zu erhalten. Dieselbe gelang mit konzentrierter Salpetersäure sowohl bei 5—10° als auch bei 40° nicht. Wohl aber bekam ich ihn, indem ich den Anissäureester in der fünffachen Menge rauchender Salpetersäure löste, wobei die Temperatur auf 45° stieg. Die Nitrierungsflüssigkeit wurde mit Wasser verdünnt. Der so erhaltene Ester schmolz ebenfalls bei 109°. Ausbeute: 86 %.

Azoanissäure.

Es wurden nun, um die günstigsten Bedingungen für die Reduktion der Nitroanissäure zu Azoanissäure festzustellen, 15 Reduktionsversuche vorgenommen. Als Elektrolysiergefäss diente ein hohes Becherglas. In demselben befand sich eine Thonzelle, deren Inneres als Anodenraum diente. Die Anode wurde von einer Bleiplatte gebildet. Die Kathode war ein Nickeldrahtnetz von 1,5 qdcm Oberfläche.

Die Elektrolysen wurden in der Hitze und in der Kälte vorgenommen. Auch wurden die Stromdichten variiert. Als Anodenflüssigkeit diente kaltgesättigte Sodalösung. Die Säure wurde in der ersten Zeit einfach in Alkohol gelöst und als Leitsalz Natriumacetat zugesetzt. Die Stärke des Alkohols bei den einzelnen Versuchen war auch verschieden.

Anfangs war der Elektrolyt stets dunkel, die ge-

[1]) A. 56, 315.
[2]) B. 30, 1477.

wonnene Säure nicht von gutem Aussehen. Es mag dies grösstenteils an der Anwendung von zu wenig Säure gelegen haben. Auch später zeigte sich zuerst ein Dunkelwerden der Flüssigkeit, welche dann bald wieder verschwand. Es kam vor, dass, nachdem die Reduktion einige Zeit im Gange war, eine Ausscheidung erfolgte. Es stellte sich heraus, dass dies das Natriumsalz der Nitroanissäure war, welches sich durch Herüberwandern der Natriumjonen gebildet hatte, und welches in der stark alkoholischen Lösung ausfiel. Es wurde deshalb später das Natriumsalz der Säure angewandt. Hierdurch war auch der Zusatz von Leitsalz überflüssig. Ich löste zu diesem Zwecke die der Säure äquivalente Menge Natriumhydroxyd in Wasser, die Säure selbst in Alkohol und gab die heisse Säurelösung in die heisse Lauge; trotzdem das Natriumsalz der Säure in Alkohol weniger löslich ist wie in Wasser, ist dies zur schnellen Lösung doch zweckmässig. Ich leitete stets $^1/_4$—$^1/_5$ mehr Strom ein als zur Bildung von Azoanissäure theoretisch notwendig ist. Da sich nämlich der Azokörper dadurch bildet, dass der Hydrazokörper von dem Nitrokörper oxydiert wird, andererseits die Hydrazoanissäure voraussichtlich sich leicht an der Luft oxydierte, so konnte dies zur Sicherheit geschehen, ohne dass nachteilige Folgen zu erwarten waren.

Es seien die Versuchsbedingungen einer solchen Elektrolyse kurz zusammengestellt:

Kathodenflüssigkeit: 25 gr Nitroanissäure,
5 gr Natriumhydroxyd,
100 ccm Alkohol,
150 ccm Wasser.

Anodenflüssigkeit: Kalt gesättigte Sodalösung.

Temperatur: ca. 75°.

Kathode: Nickeldrahtnetz 1,5 qdcm.

Anode: Bleiplatte.

Zur Reduktion von 25 gr notwendig: 819 AM.

Spannung in Volt	Zeit in Minuten	Stromstärke in Ampère	Ampère-Minuten	Bemerkungen
18	1	8	9	
18	2	10	30	Zuletzt starke Wasserstoffentwicklung
14	5	10	920	
14	97	10		
			959 AM.	

Vorstehende Zusammensetzung der Kathodenflüssigkeit wurde für günstig befunden, doch wurde auch bei der Anwendung von weniger Alkohol, abgesehen von der geringen Beweglichkeit und dem weniger leichten Sieden der Flüssigkeit, kein Unterschied im Gang der Elektrolyse bemerkt.

Der Elektrolyt wurde nun, um etwa vorhandene Hydrazoanissäure zu oxydieren, mit der Luft ordentlich in Berührung gebracht. Alsdann fällte ich mit Salz- oder Essigsäure aus der Lösung des Natriumsalzes die Säure aus. Anfänglich dunkelbraun, war dieselbe bei den späteren Reduktionen heller. Einige Schwierigkeiten machte es, dieselbe rein zu erhalten. Hieran war besonders ihre geringe Löslichkeit in allen Lösungsmitteln, sowie die teils sehr grosse, teils sehr geringe Löslichkeit der Salze schuld resp. der geringe Löslichkeitsunterschied derselben zwischen Hitze und Kälte.

Die ausgefällte Säure wurde abfiltriert, wobei sich wegen der grossen Feinheit des Niederschlags vorsichtiges Absaugen durch eine Nutsche mit Leinenfilter belegt als praktisch erwies. Die Säure wurde mit Wasser und dann mit Alkohol ausgewaschen. Getrocknet bei ca. 110° hatte dieselbe alsdann eine hellbraune Farbe.

Durch Erwärmen mit einem Teil Wasser und vier Teilen Alkohol, in denen eine der Säure entsprechende Menge Soda enthalten war, wurde eine konzentrierte Lösung des Natriumsalzes dargestellt, aus der es beim Erkalten auskrystallisierte. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus einer gleichen Lösung wurde das Salz rein erhalten. Die anfangs dunklen Lösungen waren später braunrot. Aus einer Lösung des so gereinigten Salzes schied Salzsäure die reine Azoanissäure aus. Sie zeigte eine hellorange Farbe.

Das Umkrystallisieren aus der verdünnten alkoholischen Lösung war, da das Salz in Wasser leicht, in Alkohol fast unlöslich ist, sehr unbequem. Eine Reinigung über das Ammoniumsalz führte besser zum Ziel. Es wurde hierzu die Säure in einem erwärmten Mörser mit wenig Ammoniaklösung übergossen. Anfangs scheint eine Lösung zu entstehen, nach kurzer Zeit des Reibens erstarrt aber das Ganze; ein steifer Brei kleiner goldgelber Krystalle eines Ammoniumsalzes hat sich gebildet. Wird dieser abgesaugt, worauf man mit Alkohol nachspült, so bleibt das reine Ammoniumsalz zurück, während das dunkle Filtrat neben den Verunreinigungen auch noch eine beträchtliche Menge des Salzes enthält. Auch die auf diese Weise, d. h. durch Fällen aus einer Ammoniumsalzlösung erhaltene Azoanissäure war hellorange gefärbt. Ergebnis ihrer Analyse:

I. 0,2026 Sbst. 0,4332 CO_2 0,1026 H_2O.
Ber. 58,14 % C 4,27 % H.
Gef. 58,33 % C (5,66) % H.

II. 0,2427 Sbst. 0,5119 CO_2 0,1001 H_2O.
Ber. 58,14 % C 4,27 % H.
Gef. 57,54 % C 4,62 % H.

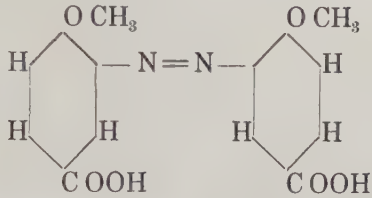
Eine Analyse der aus dem Natriumsalz gewonnenen Säure:

III. 0,1033 Sbst. 0,2200 CO_2 0,0428 H_2O.
Ber. 58,14 % C 4,27 % H.
Gef. 58,09 % C 4,64 % H.

Die Azoxyanissäure müsste 55,47 % C und 4,05 % H enthalten. Die Ausbeute an bloss ausgewaschener Azoanissäure: 72 % der berechneten Menge.

Die Azoanissäure ist von Alexejew[1]) durch Behandeln von Nitroanissäure mit Natriumamalgam als orangefarbener amorpher Niederschlag erhalten worden. Diese Angabe deutet darauf hin, dass die von mir erhaltene Säure dieselbe war.

Ihr kommt die Formel:



zu. Sie ist in Wasser unlöslich, auch kaum löslich in heissem Alkohol, Äther, Eisessig, Aceton, Benzol, Petroläther und Methylalkohol. Sie zeigt also in dieser Hinsicht Ähnlichkeit mit der m-Azobenzoësäure. Sie schmilzt bis 295° nicht, sondern verkohlt bei ca. 300—320°. Auf dem Platinblech erhitzt bläht sie sich auf. Im Natriumacetat ist sie, besonders in der Wärme, löslich, d. h. sie vertreibt die Essigsäure aus diesem Salz.

Es wurden nun verschiedene Salze der Azoanissäure dargestellt. Das Natriumsalz entsteht entsprechend dem Ammoniumsalz durch Reiben der Säure mit Natriumhydroxyd. Beide, ebenso das Kaliumsalz, sind in Wasser leicht löslich. Sie haben eine orangegelbe Farbe. Das Ammoniumsalz wird durch Erwärmen rot und in Wasser unlöslich d. h. es entsteht die Säure. Das Natriumsalz krystallisiert aus Wasser in feinen Nadeln. Das vorsichtig getrocknete Salz wurde auf 115° erhitzt. Es wurde rot. Durch Befeuchten mit Wasser wurde es wieder gelb, hatte

[1]) A. 129, 344.

sich also nicht zersetzt. Die Gewichtsabnahme lässt 7 Moleküle Krystallwasser vermuten:

Salz kryst. 0,1976 Salz bei 115° 0,1389

Abnahme ber. 31,5 %; gef. 29,7 %.

Das aus dem Ammoniumsalz durch Fällen mit Magnesiumsulfat dargestellte Magnesiumsalz ist in Wasser nicht sehr löslich; beim Erkalten einer heissen Lösung scheidet es sich nur wenig aus. Analyse des orangefarbigen Salzes:

I. 0,3068 Subst. 0,0353 Mg O.
Ber. 6,91 % Mg.
Gef. 6,94 % Mg.

II. 0,2730 Subst. 0,0309 Mg O.
Ber. 6,91 % Mg.
Gef. 6,83 % Mg.

Das Salz der Azoxyanissäure müsste 6,61 % Mg enthalten.

Das Baryumsalz aus der Ammoniumsalzlösung mit Baryumchlorid gefällt bildet ganz feine orangegelbe Nadeln. Es ist in Wasser wenig löslich. Nach seiner Analyse enthält es zwei Moleküle Krystallwasser. Zwei verschiedene Proben:

I. 0,5992 Subst. 0,2343 $BaCO_3$.
Für Salz + $2H_2O$ ber. 27,41 % Ba.
Gef. 27,22 % Ba.

II. 0,6009 Subst. 0,2343 $BaCO_3$.
Ber. 27,41 % Ba.
Gef. 27,12 % Ba.

I. 0,3472 Subst. 0,1358 $BaCO_3$.
Ber. 27,41 % Ba.
Gef. 27,22 % Ba.

II. 0,4136 Subst. 0,1627 $BaCO_3$.
Ber. 27,41 % Ba.
Gef. 27,30 % Ba.

Beim Erhitzen auf 180° wird das Salz rotbraun und zersetzt sich, was durch Gewichtsabnahme und das Verhalten des Zersetzungsproduktes bewiesen wurde. Alexejew [1])

[1]) A. 129, 345.

erhielt das Salz mit einem Molekül Wasser als roten krystallinischen Niederschlag, was damit, dass das von mir erhaltene Salz beim Erhitzen die orangegelbe Farbe verliert, in Übereinstimmung zu bringen ist.

Das Calciumsalz zeigte ebenfalls orangegelbe Färbung und ist krystallinisch.

Das gelbe Kupfersalz löst sich in Ammoniak mit braungrüner Farbe und ist in Alkohol unlöslich.

Das orangegelbe Silbersalz, welches beim Trocknen dunkelbraun wurde, löste sich mit brauner Farbe in Ammoniak.

Die Mutterlaugen der abfiltrierten Azoanissäure waren mehr oder weniger rot gefärbt. Dieselben diazotiert und mit R-Salz gekuppelt gaben einen roten Farbstoff, welcher alkalisch nicht auf Baumwolle, wohl aber sauer auf Wolle zieht. Es ist dadurch nachgewiesen, dass neben der Azoanissäure noch Monamin entsteht, wahrscheinlich Aminoanissäure. Es gelang nicht dieselbe zu fassen. Beim Eindampfen der Mutterlauge färbt sich dieselbe dunkel; auch der alkoholische Auszug ihres Rückstandes zeigt eine sehr dunkle Farbe.

Ich beabsichtigte nun den Nitroanissäuremethylester elektrochemisch zu reduzieren, um vielleicht auf diese Weise den Azoanissäuremethylester zu erhalten.

Zuerst versuchte ich den genannten Ester aus der Azosäure auf rein chemischem Wege zu bekommen. Ich erhitzte zu diesem Zwecke mehrmals eine kleine Probe Azoanissäure mit ca. der achtfachen Menge Methylalkohol und mit konzentrierter Schwefelsäure, deren Menge ich variierte, mehrere Stunden am Rückflusskühler; die Azoanissäure aber blieb unverändert.

Nun reduzierte ich dreimal je 7 gr des Nitroanissäuremethylesters, welche in 50 ccm Alkohol gelöst waren. Die

Anodenflüssigkeit war wieder Sodalösung, die Anode eine Bleiplatte, die Kathode ein Nickeldrahtnetz, die Anordnung im übrigen wie auch bei der Reduktion der Nitroanissäure. Um die Kathodenflüssigkeit neutral zu halten, war über dem Kathodenraum eine Bürette gefüllt mit einem Gemisch von Alkohol und Eisessig angebracht, aus welcher entsprechend der Zuwanderung der Natriumjonen die Lösung tropfenweise zugegeben wurde. Ein Kohlensäurestrom sorgte für Durchrührung des Elektrolyten.

Im Folgenden die kurzen Daten einer Reduktion:

Kathodenflüssigkeit: 7 gr Nitroanissäuremethylester, 50 ccm Alkohol.

Anodenflüssigkeit: Kalt gesättigte Sodalösung.

Kathode: Nickeldrahtnetz 1,5 qdcm.

Anode: Bleiplatte.

Zur Reduktion von 7 gr notwendig: 214 AM.

Neutralisationsflüssigkeit: Auf 50 ccm Alkohol 16 gr Eisessig.

Spannung in Volt	Zeit in Minuten	Stromstärke in Ampères	Ampère-Minuten	Bemerkungen
18	1	1,5	8,75	Elektrolyt anfangs gelbbraun, später rot.
18	6	2	3	
18	8	3	14	Zuerst keine, später deutliche Wasserstoffentwicklung.
18	12	4	9	
18	14	5	225	In der Wärme elektrolysiert.
14	21	5		Zuletzt Elektrolyt etwas sauer.
10	30	5		
10	59	5		
			259 AM.	

Da anfangs keine Wasserstoffentwicklung stattfand, hatte also jedenfalls eine Reduktion stattgefunden, doch gelang es nicht, den gewünschten Ester zu fassen. Das Ergebnis der Reduktionsversuche war: Es entsteht ein nur in geringer Menge rein zu erhaltender, bei 120° schmelzender Körper, der aus Alkohol krystallisiert, dessen orange Farbe von Verunreinigung herzurühren scheint. Ausserdem waren tiefer und hoch, resp. nicht schmelzende Produkte vorhanden. Der zuerst erwähnte Körper liefert mit Natriumhydroxyd verseift das Salz einer weissen Säure. Dieselbe ist ihrem Verhalten nach weder Nitro- noch Amino- noch Azoanissäure. Sie löst sich rot in konzentrierter Schwefelsäure, was Azoxyanissäure vermuten lässt. Diese Lösung giebt mit Wasser rötliche Flocken, die sich gelb in Natriumhydroxyd lösen.

Hydrazoanissäure und Dianisidindicarbonsäure.

Es war nun meine Absicht, von der Nitroanissäure ausgehend dieselbe über die Azoanissäure hinaus oder die Azosäure selbst elektrochemisch zu reduzieren, um auf diese Weise die Hydrazoanissäure resp., da dieselbe vermutlich sehr leicht oxydierbar war, durch Umlagerung die entsprechende Dianisidindicarbonsäure d. h. den Methyläther der 4·4′-Dianisidin 5·5′-Dioxybiphenyl 2·2′-Dicarbonsäure zu erhalten.

Bei einigen Versuchen, bei welchen mit Schwefelsäure umgelagert wurde, liess sich das Vorhandensein eines Benzidinabkömmlings nach Diazotieren und Kuppeln mit einiger Sicherheit durch Färbeversuche zwar nachweisen, die Trennung des Diamins von der vorhandenen Azoanissäure schien aber mit einiger Schwierigkeit verbunden zu sein. Es wurde deshalb versucht von der elektrochemisch gewonnenen Azoanissäure aus vorerst auf rein chemischem Wege zur Dianisidindicarbonsäure zu gelangen resp. deren Bildung sicher nachzuweisen.

Eine kleine Menge reiner Azoanissäure wurde mit Zinnchlorür und Salzsäure behandelt; dieselbe wurde reduziert, was an der weissen Farbe erkennbar ist. Nach Kochen mit Soda und Abfiltrieren war das Natriumsalz im Filtrat. Die durch Salzsäure ausgeschiedene Säure wurde diazotiert und mit R-Salz gekuppelt. Es entstand eine rotblaue Farbstofflösung. Aus dieser wurde durch Baumwolle ein blauer Farbstoff in alkalischer Lösung vollständig ausgezogen; ein wenig roter Farbstoff blieb zurück, dieser ging in saurer Lösung auf Wolle. Auch durch Kuppeln mit Resorcin und α-Naphtolsulfosäure erhielt ich Farbstoffe. Es war hierdurch der Nachweis geliefert, dass neben ein wenig Monamin sich hauptsächlich Diamin und zwar höchstwahrscheinlich die Dianisidindicarbonsäure gebildet hatte.

Es folgten nun weitere Versuche, die Dianisidindicarbonsäure auf elektrochemischem Wege zu erhalten. Es wurden 15 Reduktionsversuche ausgeführt, bei welchen Nitroanissäure das Ausgangsmaterial war, während bei drei Elektrolysen Azoanissäure reduziert wurde. Die Einrichtung des Elektrolysiergefässes u. s. w. war dieselbe wie bei den schon beschriebenen elektrochemischen Reduktionen. Die Bedingungen der Elektrolyse selbst waren bei den einzelnen Versuchen ziemlich gleich. Wie bei der Reduktion zu Azoanissäure wurden 15—25 gr Nitroanissäure durch eine entsprechende Menge Natriumhydroxyd in das Salz verwandelt und dieses in einem Gemisch von Alkohol und Wasser, das ohne merklichen Einfluss variiert wurde, mit Anfangs ca. 10—12 Ampères, später bei Eintritt von Wasserstoffentwicklung mit geringerer Stromstärke elektrolysiert und zwar in der Wärme. Der Verlauf der Elektrolysen war in ihrem ersten Teil natürlich derselbe wie bei denen, welche zur Gewinnung der Azoanissäure unterbrochen wurden. Ich setzte, sobald Wasserstoffentwicklung in grösserer Menge auftrat, d. h. nachdem alle Nitroanissäure zu Azoanissäure reduziert war, die

Stromstärke herab und leitete etwas mehr Strom ein als zur Reduktion zu Hydrazoanissäure notwendig war. Ein Einfluss auf einmal gebildete Hydrazoanissäure war ja nicht zu erwarten. Der anfangs hellgelbe Elektrolyt wurde bald dunkel, alsdann rot. Diese rote Farbe verschwand aber auch nicht vollständig, nachdem die notwendige Strommenge eingeleitet worden war. Wurde die Azoanissäure direkt reduziert, so war die Lösung anfangs mehr braun wie rot, wurde aber später auch nicht farblos.

Im Folgenden kurz die Versuchsbedingungen einer Elektrolyse:

Kathodenflüssigkeit: 25 gr Nitroanissäure,
5 gr Natriumhydroxyd,
100 ccm Alkohol,
150 ccm Wasser.

Anodenflüssigkeit: Kalt gesättigte Sodalösung.

Kathode: Nickeldrahtnetz, 1,5 qdcm.

Anode: Bleiplatte.

Zur Reduktion von 25 gr notwendig: 1023 AM.

Spannung in Volt	Zeit in Minuten	Stromstärke in Ampères	Ampère-Minuten	Bemerkungen
18	1	12		In der Hitze elektrolysiert.
14	2	12	840	
10	9	12		Nach 71 Minuten starke Wasserstoffentwicklung.
6	71	6		
8	86	6	432	
8	143	6		
			1272 AM.	

Da die Hydrazoanissäure leicht oxydierbar schien, wurde von einer Gewinnung ihrer selbst abgesehen und gleich versucht durch Umlagerung die Dianisidindicarbonsäure resp. deren Säuresalze zu gewinnen.

Damit der Hydrazokörper möglichst wenig mit der Luft in Berührung kam, wurde, ohne dass der Strom unterbrochen wurde, die Kathodenflüssigkeit direkt in die zur Umlagerung bestimmte Säure gehebert. Vorher war dem Elektrolyten Natriumbisulfit zugegeben worden, aus welchem die Säure momentan schweflige Säure entwickelte, um die Hydrazoanissäure vor der Umlagerung vor Oxydation zu schützen. Allerdings schien auch durch dies Alles eine Oxydation nicht ganz vermieden zu werden; die Säure schien sich hell auszuscheiden und nachher dunkler zu werden. Das Vorhandensein von Diamin wurde durch Bildung von Farbstoff wie bei der rein chemischen Reduktion nachgewiesen. Es kam nun darauf an, das Salz der Dianisidindicarbonsäure von der beigemengten Azoanissäure, die sich zurückgebildet hatte, oder die nicht reduziert worden war, zu trennen. Die Art und Weise der Umlagerung, die angewandte Säure d. h. welches Salz der Diamidodicarbonsäure vorlag, die Temperatur, bei welcher sie stattfand u. s. w. mochte für die Trennung und für die Ausbeute überhaupt von grossem Einfluss sein. Es wurde deshalb die Umlagerung auf die verschiedenste Weise vorgenommen. Mehrmals teilte ich auch die Kathodenflüssigkeit ein und derselben Elektrolyse in verschiedene gleiche Teile und lagerte diese auf verschiedene Art um, um auf diese Weise einen guten Vergleich der Methoden zu haben. Von Säuren, die zur Umlagerung dienten, kamen besonders Schwefelsäure und Salzsäure in Betracht. Es wurde sowohl konzentrierte als auch schwächere Salzsäure, gewöhnlich aber auf einen Teil Salzsäure ein Teil Wasser angewandt. Die konzentrierteste Schwefelsäure war ein Gemisch aus gleichen Teilen Säure und

Wasser, die schwächste ein solches von einem Teil Säure und zwei Teilen Wasser. Es wurde sowohl in der Siedehitze als auch mit Säuren niedrigerer Temperatur, herab bis zur Zimmertemperatur, umgelagert. Schliesslich wurde die Säure aber nicht mehr erwärmt, da die hohen Temperaturen resp. das Kochen auf die Dianisidindicarbonsäure keinen günstigen Einfluss zu haben schienen. Allerdings war durch das Mischen von Wasser und Säure, sowie durch das Einleiten des Elektrolyten die Umlagerungstemperatur doch schliesslich höher als die Zimmertemperatur. Zuletzt wurde bei den Umlagerungen, sowohl bei denen mit Salzsäure, als auch bei denen mit Schwefelsäure, ein Gemisch von gleichen Teilen konzentrierter Säure und Wasser angewandt. Von einem Versuche zur Umlagerung Oxalsäure zu benutzen wurde abgesehen, da das oxalsaure Salz keine günstigen Eigenschaften besitzt.

Die Trennung selbst wurde ebenfalls auf verschiedene Weise versucht. Anfangs wurde sogleich nach der Umlagerung heiss filtriert. Es zeigte sich alsdann nach dem Erkalten des Filtrats eine weisse Ausscheidung in demselben. Diese wurde als Sulfat resp. Chlorid der Dianisidindicarbonsäure erkannt. Ich versuchte nun auf den Löslichkeitsunterschied dieser Salze in kaltem und warmem Wasser resp. der Unlöslichkeit der Azoanissäure eine Trennung derselben von der Azoanissäure zu begründen. Da es sich zeigte, dass beide Salze in kalter, saurer Lösung wenig löslich sind, liess ich nach der Umlagerung erkalten. Alsdann wurde abfiltriert; das Monamin, welches sich nebenbei gebildet hatte, ging in das Filtrat; auf dem Filter zurück blieb die Azosäure und das Salz des Diamins. Dieser Filterrückstand wurde nun mehrmals mit zuletzt schwach angesäuertem Wasser ausgekocht und jedesmal abfiltriert. Aus den erkalteten Filtraten scheiden sich die Salze in Flocken oder krystallinisch, manchmal moiréartig aus. Zusatz von Säure vergrösserte natürlich die Aus-

scheidung, doch machte nachher die Filtration der stark sauren Flüssigkeit Schwierigkeit, auch waren die Filtrate alsdann nicht weiter zum Auskochen zu benutzen. Die Ausbeuten an Sulfat und Chlorid waren gering, überstiegen 19,5 % der theoretischen Menge nicht. Der etwas grösseren Löslichkeit des salzsauren Salzes, sowie der leichteren Entfernung der Salzsäure vom Filter stand die grössere Neigung der salzsauren Lösungen, dunkel zu werden, gegenüber, sodass es schwer ist zu sagen, welche Säure zur Umlagerung den Vorzug verdient.

Ich versuchte nun Alkohol zum Auskochen zu benutzen und zwar kam hierbei ausser dem Sulfat und dem salzsauren Salz der Dianisidindicarbonsäure auch diese selbst in Betracht, nachdem ihre Löslichkeit in heissem Alkohol konstatiert war. Ich löste also den Filterrückstand zuerst in Ammoniak und versetzte diese Lösung mit Essigsäure und filtrierte. Ich hatte jetzt neben der Azoanissäure die Dianisidindicarbonsäure selbst auf dem Filter. Die letztere wurde nun durch wiederholtes Auskochen mit Alkohol aus dem Säuregemische ausgezogen. Die gewonnene Säure zeigte aber ein wenig gutes Aussehen, auch war die Ausbeute nicht besser als bei den Salzen. Bei diesen aber ergab das Auskochen mit Alkohol, der abdestilliert immer wieder benutzt werden kann, eine bessere Ausbeute und zwar das salzsaure Salz eine bessere wie das Sulfat. Bei der letzten Reduktion erhielt ich durch ca. 15-maliges Auskochen mit ca. 250 ccm Alkohol 25 % fast weisses salzsaures Salz und ausserdem noch ca. 9 % von weniger gutem Aussehen und anscheinend geringerer Reinheit. Die zurückbleibende Azoanissäure sah sehr hell aus, sie schien durch das fortgesetzte Kochen mit Alkohol gereinigt worden zu sein. Die Ausführung der Trennung geschah folgendermassen:

Nachdem das durch die Reduktion von 25 gr Nitroanissäure erhaltene Produkt in Salzsäure umgelagert wor-

den war, wurde das Säuregemisch abgesaugt. Der Rückstand samt Filter kam in einen Kolben mit Rückflusskühler und wurde auf dem Wasserbade bis zum Sieden erwärmt. Durch ein in einem Heiztrichter befindliches Faltenfilter wurde der Alkohol heiss abfiltriert. Während nun das Faltenfilter zu dem ersten in den Kolben kam und mit diesem zusammen wieder mit 250 ccm Alkohol ausgekocht wurde, kam das Filtrat in einen mit Kühler versehenen Kolben. Aus diesem wurde der Alkohol zwecks Wiederbenutzung abdestilliert. Unter Ersetzen des durch Verdunsten u. s. w. verloren gegangenen Alkohols wurde das Auskochen ca. 10 mal wiederholt. Zuletzt blieben in dem einen Kolben alle Filter mit gereinigter Azosäure zurück; in dem andern befand sich teils ausgeschieden, teils in roter alkoholischer Lösung das salzsaure Salz der Dianisidindicarbonsäure. Durch Abdunsten des grössten Teils des Alkohols wurde es noch vollständiger zur Abscheidung gebracht und durch Abfiltrieren gewonnen. Es hatte eine fast vollständig weisse Farbe, war in feinen Nadeln krystallisiert, die aber beim Absaugen zerfielen. Ein durch weiteres Eindunsten der Mutterlauge und Hinzufügen einiger weiteren Auszüge gewonnener Rest hatte ein weniger gutes Aussehen und schien durch etwas Monamin verunreinigt.

Die zurückgebliebene Azoanissäure ist durch Natriumhydroxyd leicht samt Filter aus dem Kolben zu entfernen und kann als Natriumsalz, nachdem die Filterreste entfernt sind, einer weiteren Reduktion unterworfen werden.

In dem ersten Filtrat der Azoanissäure und Dianisidindicarbonsäure, d. h. also so zu sagen im Elektrolyten, konnte durch Färbereaktion Monamin, vermutlich Aminoanissäure nachgewiesen werden, was, wo dasselbe schon bei der Reduktion zu Azoanissäure nachgewiesen wurde, ja natürlich ist. Auch spricht für die Bildung desselben der Umstand, dass weniger Azoanissäure zurückbleibt, als

der Ausbeute an salzsaurer Dianisidindicarbonsäure entspricht. Aus dem erwähnten Filtrat wurde wie bei der Gewinnung der Azoanissäure auch ein sehr dunkles Produkt durch Eindampfen und Ausziehen mit Alkohol erhalten. Es schien hauptsächlich Aminoanissäure zu sein.

Eine Trennung der beiden Säuren dadurch, dass man die Dianisidindicarbonsäure acetylierte, wurde, nachdem die Acetylierung der reinen Säure nicht gelungen, auch nicht weiter versucht.

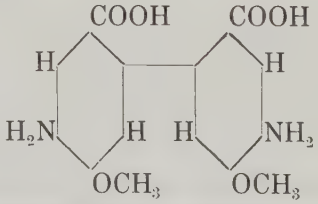
Auch das Baryumsalz eignete sich nicht zur Trennung.

Eine Probe Sulfat wurde zweimal in Ammoniak gelöst und wieder durch Essigsäure ausgefällt. Auf diese Weise erhielt ich die freie Säure. Mehrmals mit Wasser ausgewaschen trocknete ich sie bis zur Gewichtskonstanz. Ergebnis einer Verbrennungsanalyse:

I. 0,2230 Subst. 0,4701 CO_2 0,1028 H_2O.
Ber. 57,83 % C 4,86 % H.
Gef. 57,50 % C 5,15 % H.

II. 0,2433 Subst. 0,5158 CO_2 0,1183 H_2O.
Ber. 57,80 % C 4,86 % H.
Gef. 57,73 % C 5,43 % H.

Die Dianisidindicarbonsäure ist also festgestellt. Ihr kommt die Formel



zu. Die analysenreine Säure zeigte getrocknet keine rein weisse Farbe, sie war vielmehr graugrün. In Wasser ist sie kaum löslich, in Alkohol etwas mehr, besonders in der Wärme. Sie schmilzt nicht, zersetzt sich aber bei ca. 230°. Da ein gutes Lösungsmittel für dieselbe nicht gefunden wurde, auch kein Metallsalz oder Säuresalz, das sich gut

zum Umkrystallisieren eignete, wurde die reine Säure, wie schon erwähnt, durch Fällen mit Essigsäure aus der Ammoniumsalzlösung, die man durch Lösen des reinen Sulfats in Ammoniak bekommen hatte, erhalten. Reines salzsaures Salz wäre dazu ebenso geeignet. Aus Chlorid und Sulfat erhält man sie auch schon durch Kochen mit Wasser. Die Verwandlung des Chlorids in Säure durch Wasser wurde mit der Beilsteinschen Halogenprobe nachgewiesen. Einmal wurde sie quantitativ durchgeführt, wobei natürlich eine Menge Fehlerquellen nicht ausgeschlossen sind. Es verwandelte sich schon das salzsaure Salz teilweise in die Säure beim Trocknen bei 85°:

1,2390 gr ursprüngliches Salz 1,1494 gr Salz bei 85° 1,0082 gr Säure nach dem Kochen.

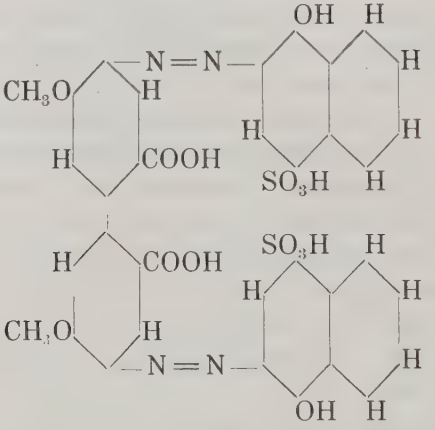
Gewichtsabnahme: Ber. 18,0 % Gef. 18,6 %.

Während die salz- und schwefelsauren Lösungen der Dianisidindicarbonsäure Neigung haben mit der Zeit violett zu werden, werden die Lösungen der Säure selbst grün.

Die diazotierte Säure wurde mit R-Salz gekuppelt. Die Kuppelung ging nicht augenblicklich von statten, schwach alkalische Lösung war ihr günstig. Der blaue, getrocknet bronzefarbig glänzende Farbstoff ward ausgesalzen. In Alkohol ist er nicht, in Wasser sehr löslich. Er ist in stark alkalischer Lösung rot, auch in stark saurer ist er mehr rötlich als in neutraler Lösung. In der Wärme wird die saure Lösung mehr blau, während die neutrale Lösung durch Erhitzen mehr violett erscheint. Der Farbstoff zieht gut auf ungebeizte Baumwolle in alkalischer Lösung. Der gefärbte, etwa durch Alkali rot gewordene Strang, erhält durch Auswaschen seine blaue Farbe wieder.

Der durch Kuppeln mit Nevile-Wintherscher Säure erhaltene Farbstoff unterscheidet sich von dem eben erwähnten fast nur durch den leichteren Farbenumschlag mit Alkali entsprechend dem, dass diese Säure eine Sulfongruppe weniger enthält als die R-Säure. Er steht von den be-

kannten Farbstoffen dem Benzazurin G am nächsten, welches durch Kuppeln der Nevile-Winterschen Säure mit o-Dianisidin entsteht. Durch seine blaue Farbe war mit Sicherheit das Vorhandensein eines Diamins nachgewiesen. Ihm wird folgende Formel zuzuschreiben sein:



In der Ähnlichkeit dieses Farbstoffes mit dem Benzazurin G tritt der Einfluss der Methoxylgruppe in der Dianisidindicarbonsäure deutlich hervor.

Der Farbstoff, welcher durch Kuppelung der Dianisidindicarbonsäure mit Salicylsäure entsteht, ist rotgelb. Baumwolle mit demselben gefärbt wird mit starken Säuren violett, durch schwache gelb und durch Alkali fast rot.

Chlorid, Sulfat und Oxalat der Dianisidindicarbonsäure sind in heissem Wasser ziemlich löslich. Löslichkeitsbestimmungen derselben ergaben schlecht übereinstimmende Resultate. Sie wurden aus verschiedenen Lösungen ausgeführt, welche wegen der Zersetzlichkeit mit Wasser, d. h. weil die Salze durch Wasser leicht hydrolytisch gespalten werden, schwach angesäuert waren und scheint die Stärke der Acidität grossen Einfluss auf die Löslichkeit zu haben. Wie schon erwähnt, sind Sulfat und Chlorid auch in Alkohol löslich. Die hydrolytische Spaltung der

Salze kann an der Farbe leicht wahrgenommen werden; die der freien Säure hat einen Stich ins Gelbe, während die Salze einen solchen ins Violette haben. Ebenfalls ist die Bildung der freien Säure auf diese Weise erkennbar, wenn man das Sulfat mit Natriumacetat versetzt; auf weiteren Zusatz geht dieselbe teilweise in Lösung, es entsteht ihr Natriumsalz; durch Säurenzusatz entsteht wieder die freie Säure resp. ihr Salz. Aus schwach saurer Lösung schied sich Chlorid und Sulfat in ganz feinen Kryställchen aus, welche leicht durch das Filter gehen. Zusatz von Salzsäure liess das Chlorid sich zusammenballen. Ihre Ausscheidung aus Alkohol in kleinen Nadeln wurde schon bei ihrer Darstellungsweise erwähnt.

Das Ammoniumsalz der Dianisidindicarbonsäure ist sehr leicht löslich; seine Lösungen zeigen grosse Neigung dunkel zu werden. Es wurde nicht in festem Zustand erhalten. Das Baryumsalz ist auch leicht löslich. Die Lösungen werden beim Eindampfen dunkel und wurde der Versuch, es analysenrein zu erhalten, aufgegeben.

In der fast neutralen Ammoniumsalzlösung gab Silbernitrat einen dunkelbraunen Niederschlag. Die Analyse des Silbersalzes ergab stets zu viel Silber, was auf die Bildung eines basischen Salzes schliessen lässt.

Amidoanissäure.

Bei der Reduktion der Nitroanissäure in saurer Lösung wurden als Anode und Kathode Bleicylinder angewandt. Die letztere war durchlöchert um die Zirkulation des Elektrolyten zu erleichtern, die Löcher ca. 5 mm gross, die Kathodenoberfläche 2,5 qdcm. Sie wurde vor der Elektrolyse nach dem von Tafel [1]) angegebenen Verfahren formiert d. h. in verdünnter Schwefelsäure zuerst oxydiert und alsdann wieder reduziert, sodass die Ober-

[1]) B. 33, 2215.

fläche mit porösem Blei überzogen war. Den Anodenraum bildete eine mit verdünnter Schwefelsäure gefüllte Thonzelle. Die Nitroanissäure wurde unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure in Alkohol gelöst und heiss reduziert. Die Kathodenflüssigkeit wurde beim Einleiten des Stromes zuerst rotbraun, dann dunkel und später wieder heller. Die Stromstärke, welche zuerst ca. 12 Ampères betrug, musste wegen der eintretenden Wasserstoffentwicklung im Verlauf der Elektrolyse stark herabgesetzt werden. Es wurden 5 Reduktionsversuche vorgenommen. Da der Verlauf derselben gleich anfangs befriedigend war, wurden die Bedingungen derselben bei den einzelnen im grossen Ganzen nicht geändert. Dieselben seien für eine Elektrolyse kurz zusammengestellt:

Kathodenflüssigkeit: 20 gr Nitroanissäure,
175 ccm Alkohol,
20 gr konzentrierte Schwefelsäure,
50 ccm Wasser.

Anodenflüssigkeit: Verdünnte Schwefelsäure Spez. Gew. 1,1.

Anode: Bleiplatte.

Kathode: Formierte, durchlöcherte Bleiplatte.

Zur Reduktion notwendig: 981 AM.

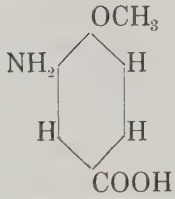
Spannung in Volt	Zeit in Minuten	Stromstärke in Ampères	Ampère-Minuten	Bemerkungen
8	1	12	720	Elektrolyt zuerst dunkelbraun, dann durchsichtiger.
6	61	6	168	
4	89	3	120	
4	109	1,5	102	
4	177	1,5		
			1110	

Aus der Kathodenflüssigkeit schied sich nach Abdampfen des Alkohols und Erkalten das Aminoanissäuresulfat ab. Es wurde abfiltriert und heiss in Ammoniak gelöst und alsdann zur Bildung einer ziemlich konzentrierten Ammoniumacetatlösung mit Eisessig bis zur sauren Reaktion versetzt. Nach dem Erkalten erfolgte eine Ausscheidung gut krystallisierter Amidoanissäure. Die noch im Filtrat des Sulfats enthaltene Amidoanissäure zu erhalten, macht wegen der vorhandenen Schwefelsäure und, weil dasselbe sehr zum Schwarzwerden neigt, Schwierigkeiten. Die Gewinnung ist daher mit Verlust verbunden. Säure erster Ausscheidung: 57 % der berechneten Ausbeute.

Die aus Alkohol umkrystallisierte Amidoanissäure hatte den Schmelzpunkt 205°. Sie krystallisiert in Nadeln und zeigte eine etwas bräunliche Farbe. Beilstein[1]) giebt für die Aminoanissäure den Schmelzpunkt 180° an, führt aber eine isomere Säure (?) mit dem Schmelzpunkt 204 bis 205° auf. Es rührt dies von Angaben Balbianos[2]) her, welcher eine Aminoanissäure vom Schmelzpunkt 204—205° erhielt und eine Säure, die der von Paterno und Oliveri bloss isomer ist, vor sich zu haben glaubte. Auwers[3]) aber stellte fest, dass die älteren Angaben über Amidoanissäure zum Teil unrichtig sind und dass seine Amidoanissäure d. h. die 3·Amido-4·Oxybenzolmethyläther-1·Carbonsäure nach einmaligem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 203° hatte. Die Richtigkeit dieser Behauptung wird nun dadurch bestätigt, dass die Amidoanissäure, welche ich bei der Reduktion der Nitroanissäure erhielt, bei 205° schmilzt. Sie ist, da sie aus 3·Nitro-4·Oxybenzoläther-1·Carbonsäure entsteht, unzweifelhaft 3·Amido-4·Oxybenzoläther-1·Carbonsäure; ihre Formel ist:

---

[1]) II. 1540.
[2]) C. 14, 247.
[3]) B. 30, 1476.



Darstellungsverfahren.

Es seien im Folgenden noch kurz die Vorschriften zur Darstellung der Azoanissäure, der Dianisidindicarbonsäure und der Amidoanissäune, wie sie sich nach den oben angegebenen Versuchen als günstig ergab, gegeben:

Ausgangsmaterial: Anissäure.

Zur Darstellung der Nitroanissäure dieselbe in die sechsfache Menge rauchender Salpetersäure eingetragen. Temperatur nicht über 50°. Nitrierungsgemisch in kaltes Wasser gegossen. Ausgeschiedenes Nitroprodukt abfiltriert, mit Wasser ein wenig ausgewaschen, alsdann mit Ammoniak behandelt. Vom ungelösten Rückstand abfiltriert. Aus dem nitroanissaures Ammonium enthaltenden Filtrat durch Salzsäure die Nitroanissäure abgeschieden. Dieselbe abfiltriert und getrocknet. Der in Ammoniak nicht lösliche Teil des Nitroprodukts, das 2·4 Dinitroanisol, in heissem Alkohol gelöst. Dann heisses Wasser hinzugegeben und erkalten lassen.

Zur Gewinnung der Azoanissäure 5 gr Natriumhydroxyd im Elektrolysiergefäss mit 150 ccm Wasser heiss gelöst, 25 gr Nitroanissäure in 100 ccm Alkohol gelöst, heiss hinzu. Kathode: Nickeldrahtnetz 1,5 qdcm. Thonzelle mit heisser, kaltgesättigter Sodalösung eingestellt. Anode: Bleiplatte. Stromstärke: 10—12 Ampères. In der Hitze eine etwas grössere als die zur Reduktion zu Azoanissäure notwendige Strommenge (819 AM.) eingeleitet. In den Elektrolyten nach Erkalten Luft eingeblasen. Durch Salzsäure die Azoanissäure ausgeschieden, abfiltriert und mehrmals mit Wasser, zuletzt mit Alkohol heiss ausgewaschen und

dann getrocknet. Die analysenreine Säure nach dem oben näher beschriebenen Verfahren über das Ammoniumsalz zu erhalten.

Zur Darstellung der Dianisidindicarbonsäure die Anordnungen zur Reduktion dieselben, etwas mehr Strom eingeleitet, als der Bildung von Hydrazoanissäure entspricht (1023 AM. = 17 ASt.). Anfangs wieder ca. 12 Ampère, nachdem alle Nitroanissäure in Azoanissäure verwandelt ist ca. 6 Ampère. Zuletzt zum Elektrolyten etwas Natriumbisulfit und diesen dann ohne Stromunterbrechung in ein Gemisch von 300 ccm konzentrierte Salzsäure und 300 ccm Wasser gehebert. Erkalten lassen. Die ausgeschiedene Säure abfiltriert und, wie oben näher beschrieben, mit 250 ccm Alkohol 10 bis 15 Mal ausgekocht. Das beim Abdestilliren des Alkohols der Auszüge hinterbleibende salzsaure Salz der Dianisidindicarbonsäure abfiltriert und im Trockenschrank getrocknet. Aus dem Salz durch mehrmaliges Lösen desselben in Ammoniak und mehrmaliges Ausscheiden mit Essigsäure die Dianisidindicarbonsäure, nachdem sie mit Wasser ausgewaschen und getrocknet, analysenrein zu erhalten.

Um die Amidoanissäure zu gewinnen 20 gr Nitroanissäure heiss in 175 ccm Alkohol gelöst, 20 gr konzentrierte Schwefelsäure und 50 ccm Wasser hinzu. Kathode: Formierte, durchlöcherte Bleiplatte von 2,5 qdcm Oberfläche. Thonzelle, welche verdünnte heisse Schwefelsäure (spez. G. 1,1) enthält, eingestellt. Anode: Bleiplatte. Etwas grössere als die zur Bildung von Amidoanissäure notwendige Strommenge in der Wärme eingeleitet (981 AM.). Anfangs 12 Ampère, später der auftretenden Wasserstoffentwicklung entsprechend geringere Stromstärke. Der Alkohol des Elektrolyten abdestilliert. Erkaltet Ausscheidung des Sulfats der Amidoanissäure. Dieses heiss in Ammoniak gelöst und mit Eisessig versetzt, bis die Lösung sauer. Die Säure sich abscheiden lassen. Dieselbe abfiltriert und

aus Alkohol umkrystallisiert. Aus dem Filtrat des Sulfats nach Eindampfen der Rest entsprechend zu gewinnen.

Schluss.

Das Resultat der Untersuchungen über die elektrochemische Reduktion der Nitroanissäure lässt sich kurz in Folgendem zusammenfassen:

Wie zu erwarten war, entsteht beim Einleiten der entsprechenden Strommenge in alkalischer Lösung zuerst hauptsächlich Azoanissäure. Nebenbei wird aber auch die Bildung von Monamin beobachtet, wie diese ja auch Wipplinger[1]) bei der Reduktion von o-Chlornitrobenzol und p-Dichlornitrobenzol, Schwarz[2]) bei der des m-Nitro-p-Toluidins feststellten. Leitet man die zur Bildung von Hydrazoanissäure notwendige Strommenge ein, so entsteht diese. Ihre Eigenschaft, sich leicht zu oxydieren, erschwert (davon, sie selbst zu fassen, wurde ganz abgesehen) selbst die Gewinnung ihres Umlagerungsproduktes, der Dianisidindicarbonsäure. Diese Eigenschaft und das Fehlen einer bequemen Trennungsmethode der Dianisidindicarbonsäure von der Azoanissäure trägt hauptsächlich dazu bei, dass die Dianisidindicarbonsäure zur Zeit noch nicht als ein bequem zugängliches Ausgangsmaterial für weitere rein chemische Untersuchungen betrachtet werden kann. Dagegen lässt die Reinheit der unmittelbar gewonnenen Säure nichts zu wünschen übrig.

Die Reduktion in saurer Lösung ergab die Bildung von Amidoanissäure, was nach den Untersuchungen von Elbs und Silbermann[3]) zu erwarten war. Dass der 3•Amido-4•Oxybenzolmethyläther-1•Carbonsäure der Schmelzpunkt

[1]) Z. Elch. 7, 137.
[2]) Z. Elch. 7, 144.
[3]) Z. Elch. 7, 589.

204—205° zukommt und nicht einer isomeren Säure, wurde bestätigt.

Vorliegende Arbeit wurde im physikalisch-chemischen Laboratorium der Universität Giessen ausgeführt auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. K. Elbs.

Auch an dieser Stelle erlaube ich mir meinem hochverehrten Lehrer für die mir im reichen Masse zu teil gewordene liebenswürdige Unterstützung und für das rege Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Gustav Schumacher, wurde am 3. April 1875 zu Krefeld geboren. Nachdem ich vorher meist privatim unterrichtet worden war, trat ich Ostern 1889 in die damalige Realschule zu Wiesbaden ein und erhielt Ostern 1892 das Reifezeugnis derselben, besuchte die Schule aber noch weiter und bekam Ostern 1894 das Reifezeugnis der nunmehrigen Oberrealschule.

Nach vorangegangener praktischer Thätigkeit studierte ich von Herbst 1894 an auf der Grossherzoglichen Technischen Hochschule zu Darmstadt Maschinenbau resp. Elektrotechnik, wandte mich aber Herbst 1895 dem Studium der Chemie zu. Nachdem ich vorher meiner militärischen Dienstpflicht genügt hatte, bezog ich Herbst 1898 die Universität Leipzig und bestand im Wintersemester 1899/1900 an dem physikalisch-chemischen Institut derselben bei Prof. Ostwald die Verbandsprüfung. Von Ostern 1900 an bin ich an der Universität zu Giessen immatrikuliert, begann im Sommersemester 1900 am physikalisch-chemischen Institut derselben vorliegende Arbeit und bestand im Sommersemester 1901 bei Prof. Elbs daselbst die Ergänzungsprüfung in Elektrochemie.